

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07219231 A

(43) Date of publication of application: 18 . 08 . 95

(51) Int. CI

G03F 7/075

G03F 7/004

G03F 7/029

G03F 7/039

H01L 21/027

(21) Application number: 06007364

(22) Date of filing: 27 . 01 . 94

(71) Applicant:

**FUJITSU LTD** 

(72) Inventor:

**KODACHI AKIKO** TAKECHI SATOSHI

## (54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND FORMING METHOD FOR FINE PATTERN USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain high sensitivity to KrF excimer laser and durability against oxygen plasma by constituting the compsn. of a specified resin and photo acid generating agent.

CONSTITUTION: This compsn. is produced by adding one of sulfonium salts, sulfonate compds., iodonium salts, and halogenated compds. as a photo acid generating agent to a resin having a chemical structure of the formula. In the formula, R<sub>1</sub> is H, an alkyl group, halogen, phenyl group, halogenated alkyl group or CN, R<sub>2</sub> is a group which is released with acid. Since the content of Si in the compsn. (resist) can be increased, a thicker resist film as a lower layer can be etched to obtain a pattern with high aspect ratio. Thus, the obtd. compsn. can be used, for example, in a production process of semiconductor integrated circuit devices and micromachining process which require microfabrication.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

## (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-219231

(43)公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup> G 0 3 F	7/075 7/004 7/029	機別記号 511 503 501	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
	7/039								
			7352-4M	H01L	21/ 30		502	R	
			零查請求	未請求請求	項の数17	OL	(全 11	頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号		<b>特顯平6</b> -7364		(71) 出顧人	000005 當土通		<b>≱</b> t		
(22)出顧日		平成6年(1994)1月27日						上小	田中1015番地
				(72)発明者	小太刀	明子	•		
				神奈川県川崎市中原区上小田中10년 富士通株式会社内					
			(72)発明者	武智	敏				
				神奈川	神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地				
				富士通株式会社内					
				(74)代理人	. 弁理士	柏谷	昭司	(4)	1名)

#### (54) 【発明の名称】 感光性組成物およびそれを用いた微細パターン形成方法

## (57)【要約】

【目的】 感光性組成物およびそれを用いた徴細パターン形成方法に関し、KrFエキシマレーザーに対する感光性と、酸素プラズマ耐性が大きい化学増幅型フォトレジストを提供する。

【構成】 下記の化学構造を有するいずれか1つの樹脂と、トリフェニルスルフォンヘキサフルオロアンチモネート、またはスルフォニウム塩、スルホン酸エステル系化合物、ヨードニウム塩、ハロゲン化合物のいずれか1つの光酸発生剤から構成される。

【化1】

【特許請求の範囲】

\*剤からなる感光性組成物。

【請求項1】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生\*

1

【化1】

R1:H、アルキル、ハロゲン、フェニル、ハロゲン化アルキル、 CN

R2:酸によって脱離する基

【請求項2】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生 ※【化2】 剤からなる感光性組成物。 ※

Ro:酸によって脱離する基

R<sub>3</sub>: H、アルキル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、フェニル、 CNまたは酸によって脱離する基のいずれでもよい

【請求項3】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生 ★【化3】 剤からなる感光性組成物。 ★

R<sub>4</sub> . R<sub>5</sub>: いずれか一方は必ず酸によって脱離する基で、他方は 酸によって脱離する基でもアルキル、ハロゲン、ハロ ゲン化アルキルフェニル、アルキルシラン、フェニル シランのいずれでもよい

【請求項4】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生 ☆【化4】 剤からなる感光性組成物。 ☆40

$$\begin{array}{c} O \\ C - O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & R_1 \\ \hline - CH - CH_2 - \frac{1}{m} & (CH_2 - \frac{1}{m} - \frac{1}{m} - CH_3)_3 & C - O - C - \frac{1}{m} \\ C - O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & C - O - C - \frac{1}{m} \\ O & CH_3 \end{array}$$

【請求項5】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生 50 剤からなる感光性組成物。

【化5】

【請求項6】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生 剤からなる感光性組成物。 【化6】

下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生

※剤からなる感光性組成物。 [41.8]

剤からなる感光性組成物。

【化7】

下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生 剤からなる感光性組成物。

下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生※ 【請求項8】

R1: H、アルキル、ハロゲン、フェニル、ハロゲン化アルキル、 CN

下記の化学構造を有する樹脂と光酸発 生剤からなる感光性組成物。

$$C = CH_2 - Si(CH_3)_3$$
 R<sub>1</sub> (CH-CH-CH- $\frac{1}{m}$  (CH<sub>2</sub>-C- $\frac{1}{m}$  ) C-O-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C-O- $\frac{1}{m}$  (CH-CH- $\frac{1}{m}$  ) C-O-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C-O- $\frac{1}{m}$  (CN- $\frac{1}{m}$  ) CN- $\frac{1}{m}$  (CN- $\frac{1}{m}$  (CN- $\frac{1}{m}$  ) CN- $\frac{1}{m}$  (CN- $\frac{1}{$ 

下記の化学構造を有する樹脂と光酸発 【請求項11】 生剤からなる感光性組成物。

【化11】

【請求項12】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生剤からなる感光性組成物。

【化12】

【請求項13】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生剤からなる感光性組成物。

【化13】

【請求項14】 下記の化学構造を有する光酸発生剤のいずれか1つを添加したことを特徴とする請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載された感光性組成物。

【化14】

 $X^- = BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $AsF_6^-$ R = H,  $CH_3O$ , O S

【化15】

6

$$R = - \bigcirc - CH_3, - \bigcirc CF_3$$

$$- \bigcirc O_2N$$

$$O_2SOCH_2 - \bigcirc O_2N$$

$$- \bigcirc O_2N$$

$$- \bigcirc CF_3$$

$$CH_3$$

【化16】

$$R_1 = H$$
,  $CH_3$   $O_2N$   
 $R_2 = -C_4H_9$ ,  $O_2N$ 

【化17】

【化18】

30

40

【化19】

【化20】

【化21】

R<sub>1</sub> O I O R<sub>2</sub> X X X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>
R<sub>1</sub>= H, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub> - C
CH<sub>3</sub>

7

【化22】

$$X \longrightarrow X$$
  $X = Br, Cl$ 

【化23】

【化24】

【請求項15】 請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載された感光性組成物を用いることを特徴とする徴細パターン形成方法。

【請求項16】 請求項1から請求項13までのいずれ 30か1項に記載された感光性組成物を用い、現像液として 水性アルカリ現像液を用いることを特徴とする微細パタ ーン形成方法。

【請求項17】 請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載された感光性組成物を用い、現像液として水性アルカリ現像液と炭素1~10のアルコールの混合液を用いることを特徴とする微細パターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、半導体集積回路装置の 40 製造工程、微細なマイクロマシニング工程に用いる感光 性組成物(レジスト)およびそれを用いた微細パターン 形成方法に関する。なお、本発明において感光性組成物

という場合は、可視光、紫外線、遠紫外線、電子線等の 輻射線に感応する組成物を意味している。

[0002]

【従来の技術】半導体集積回路装置の製造工程における 超微細加工にはレジストが多用されているが、近年の半 導体集積回路装置の高集積化による基板段差の増大に伴 い、従来の単層レジスト法から段差の影響を受け難い2 層、3層等の多層レジスト法に用いるためのレジストが 開発されてきている。

10 【0003】2層レジスト法を行うための上層レジストの特性としては、感光性の他に、下層のレジスト膜をエッチングする際の酸素プラズマ耐性が大きいことが必要である。酸素プラズマ耐性をもたせるために、これまで、ポリシロキサン系、ポリシラン系、ポリアクリレート系等の主にSiを含有する樹脂を主成分とするレジストが開発されてきた。

【0004】これらのレジストの露光線源は、従来は主にG線、I線、遠(Deep)紫外線、電子線であったが、最近KrFエキシマレーザーを光源とするフォトリングラフィー技術が注目され、光酸発生剤と酸によって脱離する基を有する樹脂とからなる化学増幅型レジストの開発が盛んになっている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】Siを含有するKrFエキシマレーザー用化学増幅型レジストは未だ開発途上にあり、本発明の発明者らも先にSi含有メタクリレート系樹脂と光酸発生剤とからなるポジ型レジストを開発したが(特願平5-238503号明細書参照)、厚い下層レジスト膜をO2RIEするにはさらに高い耐性を有するレジストが必要になっている。

【0006】本発明にかかる感光性組成物(レジスト)においては、KrFエキシマレーザーに対する感光性と、酸素プラズマ耐性が大きい化学増幅型レジストを提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明にかかる感光性組成物(レジスト)およびそれを用いた微細パターン形成方法においては、前記の課題を達成するために下記の化学構造を有する樹脂に、光酸発生剤である後述する化学構造を有するスルフォニウム塩、スルホン酸エステル系化合物、ヨードニウム塩、ハロゲン化合物のいずれか1つを添加した組成物を採用した。

【化25】

R1:H、アルキル、ハロゲン、フェニル、ハロゲン化アルキル、 CN

R2:酸によって脱離する基

9

【化26】

$$\begin{array}{c} O & O & O \\ C - O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & C - O - R_3 \\ \hline - \left( -CH - CH - \right)_m & \left( -CH - CH - \right)_n \\ C - O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & C - O - R_2 \\ O & O & O \end{array}$$

R2:酸によって脱離する基

R<sub>3</sub>: H、アルキル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、フェニル、 CNまたは酸によって脱騰する基のいずれでもよい

【化27】

$$\begin{array}{c} O & O \\ C - O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & C - O - R_4 \\ \hline - CH - CH - O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & CH_2 - C - O - R_5 \\ 0 & O - CH_2 - Si(CH_3)_3 & CH_2 - C - O - R_5 \\ \hline \end{array}$$

R<sub>4</sub> · R<sub>5</sub>: いずれか一方は必ず酸によって脱離する基で、他方は 酸によって脱離する基でもアルキル、ハロゲン、ハロ ゲン化アルキルフェニル、アルキルシラン、フェニル シランのいずれでもよい

## [0008]

【作用】本発明における感光性組成物(レジスト)においては、Si含有率を上げることができるため、さらに厚い下層レジスト膜をエッチングすることができ、高アスペクトパターンを形成することができる。

[0009]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。 (第1実施例) ジトリメチルシリルメチルフマレートと ジメチルベンジルメタクリレートをモル比で1:1の割 合で混合し、5mo1/1のトルエン溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIBN(α, α'ーアゾビスイソブチロニトリル)を加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチルフマレートージメチルベンジ40ルメタクリレート共重合体(1:1)を得た。

【化28】

(7)

R1:H、アルキル、ハロゲン、フェニル、ハロゲン化アルキル、 CN

【0010】このようにして得たジトリメチルシリルメ 10 チルフマレートージメチルベンジルメタクリレート共重 合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムへ キサフルオロアンチモネート( $TPSSbF_6$ )をポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK(メチルイソブチルケトン)溶液とした。

【0011】 Siウェーハ上にノボラック系レジストを塗布し、<math>200℃でハードベークして2.  $5\mu$ m厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、 $0.3\mu$ m厚とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、この露光1分後に60℃で60秒間ベークした。

【0012】これをアルカリ現像液(東京応化工業株式 会社製NMD-3)で1分間現像したところ、 $0.3\mu$  mのL&S(ライン アンド スペース)を解像することができた。

【0013】この工程によって得られた $0.3\mu$ mのL &Sのレジストパターンをマスクにして02RIEによって下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、下層のノボラック系レジストに $2.5\mu$ mの深さにパターンを転写することができた。

【0014】(第2実施例) ジトリメチルシリルメチルフマレートとビスジメチルベンジルフマレートをモル比で1:1の割合で混合し、5mo1/1(モル/リットル)のトルエン溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIBNを加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチルフマレートービスジメチルベンジルフマレート共重合体(1:1)を得た。

【化29】

【0015】このようにして得たジトリメチルシリルメチルフマレートービスジメチルベンジルフマレート共重合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート( $TPSSbF_6$ )をポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK溶液とした。

12

【0016】Siウェーハ上にノボラック系レジストを塗布し、<math>200℃でハードベークして $2.2\mu$ m厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、 $0.3\mu$ m厚とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、この露光1分後に60℃で60秒間ベークした。

【0017】これを第1実施例と同様のアルカリ現像液で1分間現像したところ、 $0.3 \mu$  mのL&Sを解像することができた。

【0018】この工程によって得られた $0.3\mu$ mのL &Sのレジストパターンをマスクにして02RIEによって下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、下層のノボラック系レジストに $2.2\mu$ mの深さにパターンを転写することができた。

30 【0019】(第3実施例)ジトリメチルシリルメチルフマレートとtーブチルメタクリレートをモル比で1:1の割合で混合し、5mo1/1のトルエン溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIBNを加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチルフマレートーtーブチルメタクリレート共重合体(1:1)を得た。

【化30】

40

R1:H、アルキル、ハロゲン、フェニル、ハロゲン化アルキル、 CN

【0020】このようにして得たジトリメチルシリルメチルフマレートーtープチルメタクリレート共重合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート( $TPSSbF_6$ )をポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK溶液とした。

【0021】 Si ウェーハ上にノボラック系レジストを塗布し、200℃でハードベークして2.  $5\mu$  m厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、 $0.3\mu$  m厚とした。これをKrF エキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、この露光1分後に100℃で60秒間ベークした。

【0022】これを第1実施例と同様のアルカリ現像液 20で1分間現像したところ、0.3μmのL&Sを解像することができた。

【0023】この工程によって得られた $0.3\mu$ mのL &Sのレジストパターンをマスクにして02RIEによって下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、下層のノボラック系レジストに $2.5\mu$ mの深さにパターンを転写することができた。

【0024】(第4実施例) ジトリメチルシリルメチルフマレートとビスtーブチルフマレートをモル比で1:1の割合で混合し、5mol/1のトルエン溶液とした。これにモノマーの2mol%のAIBNを加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチルフマレートービスtーブチルフマレート共重合体(1:1)を得た。

【化31】

【0025】このようにして得たジトリメチルシリルメチルフマレートービス t ープチルフマレート共重合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート( $TPSSbF_6$ )をポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK溶液とした。

【0026】Siウェーハ上にノボラック系レジストを 50

塗布し、200℃でハードベークして2.2 $\mu$ m厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、0.3 $\mu$ m厚とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、この露光1分後に100℃で60秒間ベークした。

【0027】これをアルカリ現像液(東京応化工業株式会社製NMD-3)とイソプロピルアルコール(IPA)の1:1混合液で現像したところ、 $0.3\mu$ mのL&S(ライン アンド スペース)を解像することができた。

【0028】この工程によって得られた $0.3\mu$ mのL & Sのレジストパターンをマスクにして0.2RIEによって下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、下層のノボラック系レジストに $2.2\mu$ mの深さにパターンを転写することができた。

【0029】 (第5実施例) ジトリメチルシリルメチルフマレートとビステトラヒドロピラニルフマレートをモル比で1:1の割合で混合し、5mo1/1のトルエン溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIBNを加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥30 し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチルフマレートービステトラヒドロピラニルフマレート共重合体(1:1)を得た。

【化32】

40 【0030】このようにして得たジトリメチルシリルメ チルフマレートーピステトラヒドロピラニルフマレート 共重合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウ ムヘキサフルオロアンチモネート(TPSSbF6)を ポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK溶液と した。

【0031】Siウェーハ上にノボラック系レジストを塗布し、200℃でハードベークして2.2 μm厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、0.3 μm厚とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、この露光1

分後に60℃で60秒間ベークした。

【0032】これを第1実施例と同様のアルカリ現像液 で現像したところ、0.3 μ mのL&Sを解像すること ができた。

【0033】この工程によって得られた0.3μmのL &SのレジストパターンをマスクにしてO2 RIEによ って下層のノボラック系レジストをエッチングしたとこ ろ、下層のノボラック系レジストに2.2μmの深さに パターンを転写することができた。

【0034】 (第6実施例) ジトリメチルシリルメチル\*10

16

\*フマレートとテトラヒドロピラニルメタクリレートをモ ル比で1:1の割合で混合し、5mo1/1のトルエン 溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIBNを 加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反 応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥 し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチル フマレートーテトラヒドロピラニルメタクリレート共重 合体(1:1)を得た。

【化33】

【0035】 このようにして得たジトリメチルシリルメ 共重合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウ ムヘキサフルオロアンチモネート(TPSSbF6)を ポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK溶液と

【0036】Siウェーハ上にノボラック系レジストを 塗布し、200℃でハードベークして2.5 µm厚とし たものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プ リベークして、 $0.3\mu m$ 厚とした。これをKrFエキ シマレーザー (NA=0.45) で露光し、この露光1 分後に60℃で60秒間ベークした。

【0037】これを第1実施例と同様のアルカリ現像液 で1分間現像したところ、0.3 µmのL&Sを解像す ることができた。

※【0038】この工程によって得られた0.3 μmのL チルフマレートーテトラヒドロピラニルメタクリレート 20 &SのレジストパターンをマスクにしてO2RIEによ って下層のノボラック系レジストをエッチングしたとこ ろ、下層のノボラック系レジストに2. 5μmの深さに パターンを転写することができた。

> 【0039】 (第7実施例) ジトリメチルシリルメチル フマレートと3ーオキソシクロヘキシルメタクリレート をモル比で1:1の割合で混合し、5mo1/1のトル エン溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIB Nを加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その 後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾 別、乾燥し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリ ルメチルフマレートー3ーオキソシクロヘキシルメタク リレート共重合体(1:1)を得た。 【化34】

【0040】 このようにして得たジトリメチルシリルメ チルフマレート-3-オキソシクロヘキシルメタクリレ ート共重合体に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォ ニウムヘキサフルオロアンチモネート(TPSSb F6)をポリマーの15wt%加え、7wt%のMIB K溶液とした。

【0041】Siウェーハ上にノボラック系レジストを 塗布し、200℃でハードベークして2.5 µm厚とし たものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プ 50 って下層のノボラック系レジストをエッチングしたとこ

リベークして、O. 3 µm厚とした。これをKrFエキ シマレーザー (NA=0. 45) で露光し、この露光1 分後に100℃で60秒間ベークした。

【0042】これを第1実施例と同様のアルカリ現像液 で1分間現像したところ、0.3 μmのL&Sを解像す ることができた。

【0043】この工程によって得られた0.3 µmのL &SのレジストパターンをマスクにしてO2 RIEによ ろ、下層のノボラック系レジストに 2.  $5 \mu$  mの深さに パターンを転写することができた。

【0044】(第8実施例)ジトリメチルシリルメチルフマレートとビスtーブチルイタコネートをモル比で1:1の割合で混合し、5mo1/1のトルエン溶液とした。これにモノマーの2mo1%のAIBNを加え、80℃で攪拌しながら8時間保った。その後、反応物を大量のメタノール中に加え、沈澱物を濾別、乾燥し、下記の化学構造を有するジトリメチルシリルメチルフマレートービスtーブチルイタコネート共重合体(1:1)を得た。

【化35】

【0045】このようにして得たジトリメチルシリルメチルフマレートービスtーブチルイタコネート共重合体 20 に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート( $TPSSbF_6$ )をポリマーの15wt%加え、7wt%のMIBK溶液とした。

【0046】 Si ウェーハ上にノボラック系レジストを塗布し、200℃でハードベークして2.  $5\mu$  m厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、 $0.3\mu$  m厚とした。これをKrF エキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、この露光1分後に90℃で60秒間ベークした。

【0047】これを第1実施例と同様のアルカリ現像液 30 で1分間現像したところ、 $0.3 \mu$ mのL&Sを解像することができた。

【0048】この工程によって得られた $0.3\mu$ mのL &Sのレジストパターンをマスクにして02RIEによって下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、下層のノボラック系レジストに $2.5\mu$ mの深さにパターンを転写することができた。

【0049】また、下記の化学構造を有する共重合体に 光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフ ルオロアンチモネート(TPSSbF6)を加えてMI 40 BK溶液とした場合も、前記の実施例とほぼ同様の特性 を有するレジストを得ることができる。

【化36】

18

【0050】前記の実施例において、第5実施例のように感光基としてテトラヒドロピラニル基を有するレジストの感光度が最も高く、次いで、第7実施例のようにオ10 キソシクロヘキシル基を有するレジスト、第1実施例のようにジメチルベンジル基を有するレジスト、第3実施例のようにブチルメタクリル基を有するレジストの順で感光度が低下する。

【0051】前記の第1実施例から第8実施例においては光酸発生剤として下記の化学構造を有するトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを用いているが、この光酸発生剤を用いると、特に高い解像度を得ることができる。

【化38】

トリフェニルスルフォンヘキサフルオロアンチモネート

【0052】また、下記に列挙する化学構造を有する光 酸発生剤を用いた場合も上記とほぼ同様の結果を得るこ とができた。

[0053]

【化39】

 $X^{-} = BF_4^{-}, PF_6^{-}, SbF_6^{-}, CF_3SO_3^{-}, AsF_6^{-}$  $R = H, CH_3O, \bigcirc -S$ 

【化40】

$$\begin{array}{c}
NO_2 \\
 & - \text{CH}_2 \text{OSO}_2 - R \\
NO_2 \\
R = - \bigcirc - \text{CH}_3 \cdot - \bigcirc \\
 & - \bigcirc \\
 & O_2 \text{N} \\
 & O_2 \text{N} \\
 & - \bigcirc \\
 & CF_3 \\
 & O_2 \text{N} \\
 & - \bigcirc \\
 & CF_3 \\
 & O_2 \text{N} \\
 & O_$$

$$R_1 = H$$
,  $CH_3$   $O_2N$ 
 $R_2 = -C_4H_9$ ,  $-O$ ,  $-CH_2$ 

## 【化42】

## 【化43】

## 【化44】

## 【化45】

\*【化46】

$$R_{1} = \begin{array}{c} \text{R}_{1} & \text{P}_{6} & \text{F}_{6} & \text{F}_{6$$

【化47】

$$X = Br, CI$$

【化48】

20

【化49】

【0054】前記の各実施例において、現像液として水性アルカリ現像液と炭素1~10のアルコールの混合液 80 を用いると、水性アルカリ現像液のみの場合と比べて露光部の溶解が促進されて、現像時間の短縮を図ることができる。

#### [0055]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法によると、感光性組成物を膨潤する有機容体ではなく、水性アルカリ現像液を用いることができるため、感光性組成物が膨潤することなく、高解像で高いプラズマ耐性を有するSi含有ポジ型レジストを提供することができ、微細な加工が必要な半導体集積回路装置の製造工程、マイクロマシニング工程等において寄与するところが大きい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.6 H O 1 L 21/027 識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所